

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 7 月 14 日 (14.07.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/063885 A1

(51) 国際特許分類⁷: C08L 67/04, C08K 5/21

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/019673

(22) 国際出願日: 2004 年 12 月 21 日 (21.12.2004)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2003-430455
2003 年 12 月 25 日 (25.12.2003) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): トヨタ自動車株式会社 (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 Aichi (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 大内 誠 (OUCHI, Makoto) [JP/JP]; 〒6158275 京都府京都市西京区山田南町 31-1 グレース桂 1-E Kyoto (JP). 岡本 浩孝 (OKAMOTO, Hirotaka) [JP/JP]; 〒4801192 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道 41 番地の 1 株式会社豊田中央研究所内 Aichi (JP). 中野 充 (NAKANO, Mitsuru) [JP/JP]; 〒4801192 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道 41 番地の 1 株式会社豊田中央研究所内 Aichi (JP). 臼杵 有光 (USUKI, Arimitsu) [JP/JP]; 〒4801192 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道 41 番地の 1 株式会社豊田中央研究所内 Aichi (JP). 金森 健志 (KANAMORI, Takeshi) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP). 奥山 久嗣 (OKUYAMA, Hisashi) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP).

車株式会社内 Aichi (JP). 山下 征士 (YAMASHITA, Seiji) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP). 影山 裕史 (KAGEYAMA, Yuji) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP).

(74) 代理人: 平木 祐輔, 外 (HIRAKI, Yusuke et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門 4 丁目 3 番 20 号 神谷町 MT ビル 19 階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

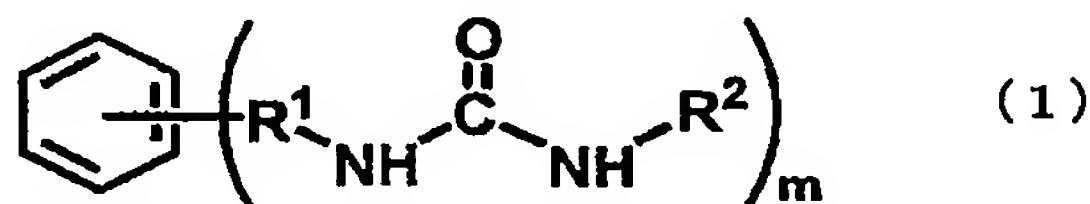
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: POLYLACTIC ACID RESIN COMPOSITION AND MOLDED OBJECT THEREOF

(54) 発明の名称: ポリ乳酸樹脂組成物及びその成形体



lactic acid resin composition is characterized by comprising polylactic acids capable of generating stereocomplex crystals and an aromatic urea compound represented by the following general formula (1): [Chemical formula 1] (1) wherein R¹ represents C₁₋₁₀ alkylene; R² represents C₁₋₂₅ alkyl; and m is an integer of 1 to 6.

(57) Abstract: A polylactic acid resin composition capable of giving polylactic acids from which stereocomplex crystals of poly(L-lactic acid) and poly(D-lactic acid) are selectively crystallized at a sufficiently high rate to attain a high stereocomplex crystal proportion; and a molded object obtained by melt-molding the composition and crystallizing it. The poly-

[続葉有]

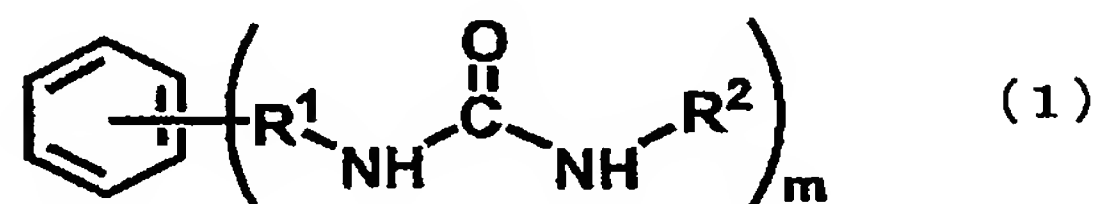
WO 2005/063885 A1



(57) 要約:

ポリ L 乳酸とポリ D 乳酸とのステレオコンプレックス結晶を選択的に結晶化せしめ、その結晶化速度が十分に大きく、ステレオコンプレックス結晶比率の高いポリ乳酸を得ることを可能とするポリ乳酸樹脂組成物、並びにそれを熔融成形して結晶化せしめた成形体を提供すること。

ステレオコンプレックス結晶を生成し得るポリ乳酸と、下記一般式 (1) :
化 1



[式中、R¹は炭素数 1~10 のアルキレン基を示し、R²は炭素数 1~25 のアルキル基を示し、m は 1~6 の整数を示す。]

で表される芳香族尿素化合物とを含有することを特徴とするポリ乳酸樹脂組成物。

明 細 書

ポリ乳酸樹脂組成物及びその成形体

技術分野

本発明は、ポリ乳酸樹脂組成物、並びにそれを溶融成形して結晶化せしめた成形体に関する。

背景技術

ポリ乳酸は、微生物や酵素の働きにより分解する性質、いわゆる生分解性を示し、人体に無害な乳酸や二酸化炭素と水になることから、医療用材料や汎用樹脂の代替物として注目されている。このようなポリ乳酸は結晶性樹脂であるが、その結晶化速度は小さく、実際には非晶性樹脂に近い挙動を示す。すなわち、ガラス転移温度付近で急激に且つ極度に軟化するため（通常、弾性率 1/100 未満）、耐熱性、成形性、離型性等の点で十分な特性を得ることが困難であった。

このような問題点を改善するために、特開平 9-278991 号公報（特許文献 1）には、融点からガラス転移温度まで 10℃/分の速度で降温したときに結晶を生成しない性質を有する脂肪族ポリエステルと、脂肪族カルボン酸アミド、脂肪族カルボン酸塩、脂肪族アルコール及び脂肪族カルボン酸エステルからなる 40～300℃の融点を有する化合物群から選択された少なくとも一種の透明核剤とを含有する脂肪族ポリエステル組成物を成形し、成形時又は成形後に熱処理することを特徴とする脂肪族ポリエステル成形体の製造方法が開示されており、脂肪族カルボン酸アミドとして脂肪族モノカルボン酸アミド類、N-置換脂肪族モノカルボン酸アミド類、脂肪族ビスカルボン酸アミド類、N-置換脂肪族カルボン酸ビスアミド類、N-置換尿素類が挙げられている。

しかしながら、特開平 9-278991 号公報においてはステレオコンプレックス結晶に関する記載は一切なく、同公報に記載されている脂肪族ポリエステル成形体の結晶性はいずれも実質的にホモ結晶であり、耐熱性や結晶化速度の向上の点で未だ十分なものではなかった。

一方、特開 2003-128900 号公報（特許文献 2）には、ポリ L 乳酸 (PLLA) とポリ D 乳酸 (PDLA) とを熔融状態で混合することにより得られるポリ乳酸ステレオコンプレックスを用いることが開示されており、かかるポリ乳酸ステレオコンプレックスは高融点及び高結晶性を示し、耐熱性に優れた成形品が得られることが記載されている。

また、特開 2003-192884 号公報（特許文献 3）には、L-乳酸を主成分とするポリ L-乳酸と、D-乳酸を主成分とするポリ D-乳酸とからなるポリ乳酸を主成分とするステレオコンプレックス形成可能なポリマー (A) 100 重量部に、結晶核剤としてリン酸エステル金属塩 (B) 0.01～5.0 重量部を含むポリ乳酸系ポリマー組成物が開示されている。

しかしながら、特開 2003-128900 号公報及び特開 2003-192884 号公報のいずれに記載のものであっても、得られるポリ L 乳酸とポリ D 乳酸とのステレオコンプレックス結晶の比率は十分に高いものではなく、耐熱性の向上に限界があり、結晶化速度の向上にも限界があった。

特許文献 1 特開平 9-278991 号公報

特許文献 2 特開 2003-128900 号公報

特許文献 3 特開 2003-192884 号公報

発明の開示

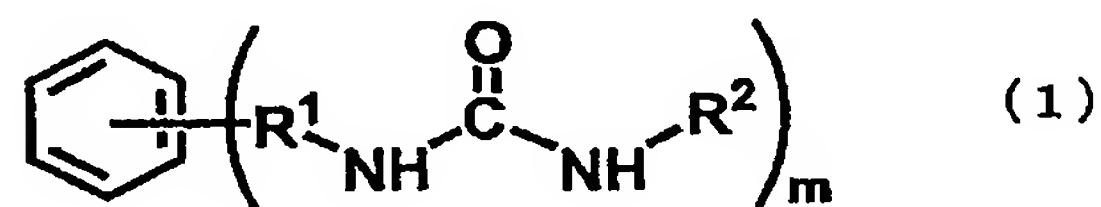
本発明は、上記従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、ポリ L 乳酸とポリ D 乳酸とのステレオコンプレックス結晶を選択的に結晶化せしめ、その結晶化速度が十分に大きく、ステレオコンプレックス結晶比率の高いポリ乳酸を得ることを可能とするポリ乳酸樹脂組成物、並びにそれを熔融成形して結晶化せしめた成形体を提供することを目的とする。

本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、ポリ L 乳酸とポリ D 乳酸とを単にブレンドして結晶化させてもステレオコンプレックス結晶が高比率の成形体を得ることはできないのに対し、特定の構造を有する芳香族尿素化合物を結晶促進剤として添加することによりステレオコンプレックス結晶化速度とステレオコンプレックス結晶化選択性との双方が驚くべきことに向上すること

を見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明のポリ乳酸樹脂組成物は、ステレオコンプレックス結晶を生成し得るポリ乳酸と、下記一般式 (1) :

化 1

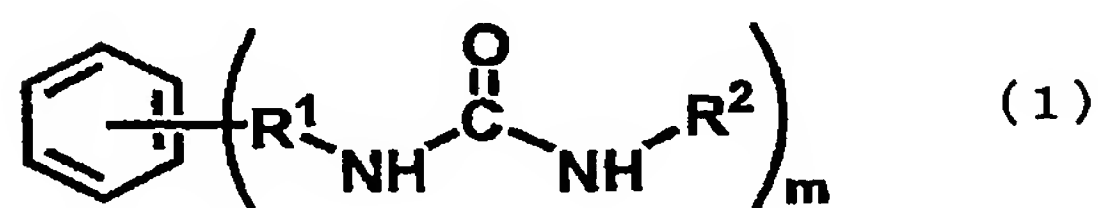


[式中、R¹は炭素数 1~10 のアルキレン基を示し、R²は炭素数 1~25 のアルキル基を示し、m は 1~6 の整数を示す。]

で表される芳香族尿素化合物とを含有することを特徴とするものである。

また、本発明の成形体は、ステレオコンプレックス結晶を生成し得るポリ乳酸と、下記一般式 (1) :

化 2



[式中、R¹は炭素数 1~10 のアルキレン基を示し、R²は炭素数 1~25 のアルキル基を示し、m は 1~6 の整数を示す。]

で表される芳香族尿素化合物とを含有するポリ乳酸樹脂組成物を熔融成形して結晶化せしめたものであることを特徴とするものである。

上記本発明にかかる前記ステレオコンプレックス結晶を生成し得るポリ乳酸としては、ポリ L 乳酸及びポリ D 乳酸のブレンド体、或いは、ポリ乳酸ステレオブロック共重合体が好ましい。また、上記本発明にかかる前記芳香族尿素化合物としては、キシリレンビスステアリル尿素が好ましい。

また、上記本発明のポリ乳酸樹脂組成物により得られる上記本発明の成形体(前記ステレオコンプレックス結晶を生成し得るポリ乳酸としてポリ L 乳酸及びポリ D 乳酸のブレンド体を用いた場合)としては、DSC による熔融状態からの降温測定(降温速度: 20℃/min)により求めた結晶化温度(ピークトップ温度)が 140℃以上であり、かつ、該降温測定により求めた結晶化に基づく発熱量(ピーク発熱

量) が $0.2X \text{ J/g}$ 以上 (X は、ポリ L 乳酸の含有割合 (A%) 及びポリ D 乳酸の含有割合 (B%) のうち小さい方の値の 2 倍の数値 (%) である。但し、 $A+B=100\%$ 。) であるものが好ましい。

なお、ステレオコンプレックス結晶を生成し得るポリ乳酸とは、結晶化した試料を広角 X 線回折 (XRD) で観測した際にステレオコンプレックス結晶特有のピーク ($2\theta = 12^\circ$ 、 21° 、 24°) が少しでも観測されるポリ乳酸系樹脂をいい (Ikada, Y. et al, *Macromolecules* 1987, 20, 904-906)、ホモ結晶特有のピーク ($2\theta = 15^\circ$ 、 16° 、 18.5° 、 22.5°) が同時に観測されていても構わない。このようなステレオコンプレックス結晶を生成し得るポリ乳酸としては、立体構造が異なるポリ乳酸同士の混合物 (例えば、ポリ L 乳酸及びポリ D 乳酸のブレンド体)、L 乳酸単位及び D 乳酸単位からなる共重合体 (例えば、ポリ乳酸ステレオブロック共重合体)、或いはそれらと他のポリマーとの混合物/共集合体等が挙げられ、乳酸を基本骨格とするポリマーであれば単体でもそれらの混合物でも構わない。

また、上記のステレオコンプレックス結晶を生成し得るポリ乳酸を結晶化させる方法は特に限定されないが、i) 溶媒に溶かして溶媒をキャストする方法、ii) 熱による溶融状態から室温付近までゆっくり冷却して結晶化させる方法、iii) 熱による溶融状態から所定の温度まで冷却し、その温度で結晶化させる方法、iv) 熱による溶融状態から室温付近まで冷却し、その後所定の温度まで昇温してその温度で結晶化させる方法、等が挙げられる。

このように XRD によりステレオコンプレックス結晶を生成し得るポリ乳酸か否かを判断する際の例として、図 1 に PLLA と PDLA との 1:1 混合物 (ポリ乳酸 A) を溶媒キャスト法により結晶化させた試料の XRD チャートの一例、図 2 に PLLA と PDLA との 9:1 混合物 (ポリ乳酸 B) を溶媒キャスト法により結晶化させた試料の XRD チャートの一例、図 3 にポリ乳酸ステレオブロック共重合体 (ポリ乳酸 C) を溶媒キャスト法により結晶化させた試料の XRD チャートの一例、図 4 に PLLA (ポリ乳酸 D) を溶媒キャスト法により結晶化させた試料の XRD チャートの一例をそれぞれ示す。これらの試料を前記定義にしたがって判断することにより、ポリ乳酸 A~C は本発明にかかる「ステレオコンプレックス結晶を生成し得るポリ乳

酸」となり、他方、ポリ乳酸 D は「ステレオコンプレックス結晶を生成し得ないポリ乳酸」となる。

また、ポリ L 乳酸とポリ D 乳酸とのステレオコンプレックス結晶とは、ポリ L 乳酸分子とポリ D 乳酸分子とがラセミ結晶構造となっている共晶体である。そして、ポリ L 乳酸のホモ結晶やポリ D 乳酸のホモ結晶の融点（DSC 測定による融解ピーク）が一般に 160～180℃であるのに対して、それらのステレオコンプレックス結晶の融点（DSC 測定による融解ピーク）は一般に 190～240℃である。このようなポリ乳酸のステレオコンプレックス結晶は、前述のステレオコンプレックス結晶を生成し得るポリ乳酸（例えば、ポリ L 乳酸とポリ D 乳酸とのブレンド体、或いはポリ乳酸ステレオブロック共重合体）を結晶化させることによって得られるものである。

本発明によれば、ポリ L 乳酸とポリ D 乳酸とのステレオコンプレックス結晶を選択的に結晶化せしめ、その結晶化速度が十分に大きく、ステレオコンプレックス結晶比率の高いポリ乳酸を得ることが可能なポリ乳酸樹脂組成物が提供され、そのポリ乳酸樹脂組成物を溶融成形して結晶化せしめることによりステレオコンプレックス結晶比率が高く結晶性の高い成形体を得ることが可能となる。

本明細書は本願の優先権の基礎である日本国特許出願 2003-430455 号の明細書および/または図面に記載される内容を包含する。

図面の簡単な説明

図 1 は、PLLA と PDLA との 1 : 1 混合物（ポリ乳酸 A）を溶媒キャスト法により結晶化させた試料の XRD チャートの一例である。

図 2 は、PLLA と PDLA との 9 : 1 混合物（ポリ乳酸 B）を溶媒キャスト法により結晶化させた試料の XRD チャートの一例である。

図 3 は、ポリ乳酸ステレオブロック共重合体（ポリ乳酸 C）を溶媒キャスト法により結晶化させた試料の XRD チャートの一例である。

図 4 は、PLLA（ポリ乳酸 D）を溶媒キャスト法により結晶化させた試料の XRD チャートの一例である。

図 5 は、実施例 1 において得られたポリ乳酸樹脂組成物のフィルムを試料とし

て DSC 測定を行った結果を示すグラフである。

図 6 は、実施例 2 において得られたポリ乳酸樹脂組成物のフィルムを試料として DSC 測定を行った結果を示すグラフである。

図 7 は、実施例 3 において得られたポリ乳酸樹脂組成物のフィルムを試料として DSC 測定を行った結果を示すグラフである。

図 8 は、比較例 1 において得られたポリ乳酸樹脂組成物のフィルムを試料として DSC 測定を行った結果を示すグラフである。

図 9 は、比較例 2 において得られたポリ乳酸樹脂組成物のフィルムを試料として DSC 測定を行った結果を示すグラフである。

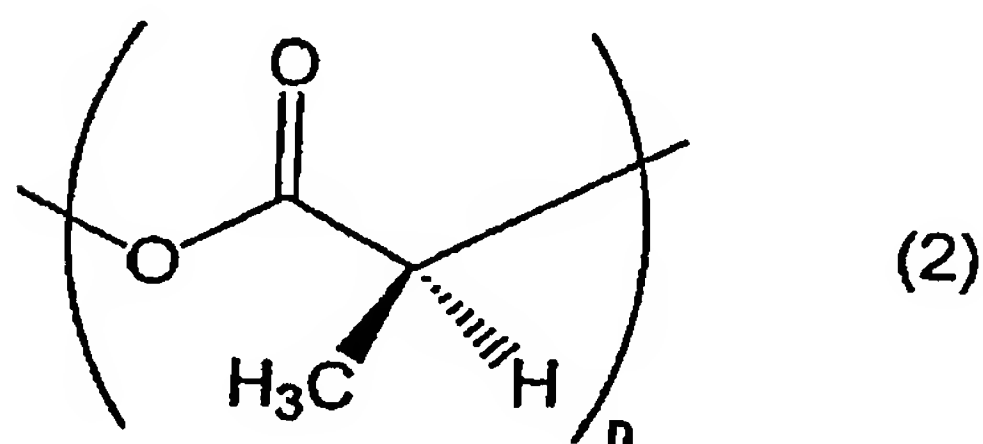
発明を実施するための最良の形態

以下、本発明をその好適な実施形態に即して詳細に説明する。

先ず、ポリ乳酸としてポリ L 乳酸とポリ D 乳酸とのブレンド体を用いる場合について説明する。すなわち、本発明の第 1 のポリ乳酸樹脂組成物は、ポリ L 乳酸及びポリ D 乳酸のブレンド体と、前記一般式 (1) で表される芳香族尿素化合物とを含有することを特徴とするものである。

このようなポリ L 乳酸は下記一般式 (2) :

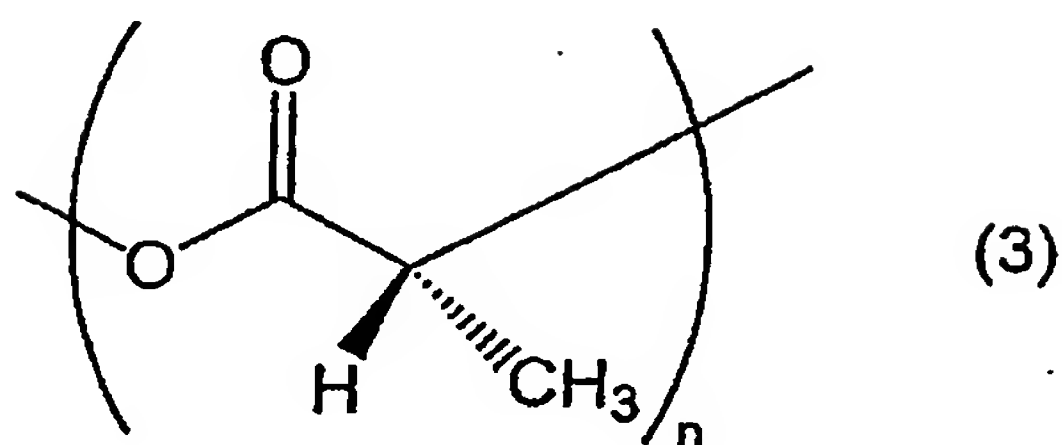
化 3



[式中、n は整数を示す。]

で表される繰り返し単位を有するポリマーであり、他方、ポリ D 乳酸は下記一般式 (3) :

化 4



[式中、 n は整数を示す。]

で表される繰り返し単位を有するポリマーであり、両者は鏡像関係にある。

ポリ L 乳酸及びポリ D 乳酸の重合方法は特に制限されず、L-乳酸又は D-乳酸の直接重合でもよく、乳酸の環状 2 量体である L-ラクチド又は D-ラクチドの開環重合であってもよい。

また、ポリ L 乳酸及びポリ D 乳酸の光学純度はそれぞれ 85mol% 以上であることが好ましく、90mol% 以上であることがより好ましく、95mol% 以上であることがさらに好ましく、98mol% 以上であることが特に好ましい。ポリ L 乳酸及びポリ D 乳酸の光学純度が上記下限未満であると、立体規則性の低下により結晶化が阻害され、本発明により得られる効果が十分に発現しない傾向にある。

さらに、ポリ L 乳酸及びポリ D 乳酸の重量平均分子量は特に制限されないが、それぞれ好ましくは 10,000 以上であり、より好ましくは 50,000 以上であり、さらに好ましくは 100,000 以上である。ポリ L 乳酸及びポリ D 乳酸の重量平均分子量が前記下限未満であると、強度、弾性率等の機械物性が不十分となる傾向にある。また、ポリ L 乳酸及びポリ D 乳酸の重量平均分子量は、それぞれ 400,000 以下であることが好ましい。この重量平均分子量を超えると、成形加工性が不十分となる傾向にある。

本発明の第 1 のポリ乳酸樹脂組成物は、上記のポリ L 乳酸とポリ D 乳酸とのブレンド体を含むものであり、ポリ L 乳酸とポリ D 乳酸とのブレンド比率は、1～99 重量%：99～1 重量%が好ましく、30～70 重量%：70～30 重量%がより好ましく、40～60 重量%：60～40 重量%が特に好ましい。ポリ L 乳酸とポリ D 乳酸との含有割合の差が大きいほど得られる成形体におけるステレオコンプレックス結晶の含有割合が減少し、結晶化速度の向上の程度が減少する傾向にある。

また、ポリ L 乳酸とポリ D 乳酸とのブレンド体を形成する方法は特に制限され

ず、例えば、クロロホルム等の溶媒を用いて両者を混合した後に溶媒を除去する方法や、両者を 160～260℃程度の温度に加熱して熔融混合する方法であってもよい。

次に、ポリ乳酸としてポリ乳酸ステレオブロック共重合体を用いた場合について説明する。すなわち、本発明の第 2 のポリ乳酸樹脂組成物は、ポリ乳酸ステレオブロック共重合体と、前記一般式 (1) で表される芳香族尿素化合物とを含有することを特徴とするものである。

このようなポリ乳酸ステレオブロック共重合体とは、L-乳酸単位からなるセグメントと D-乳酸単位からなるセグメントとにより構成されていることを特徴とするポリ乳酸ブロック共重合体である。ポリ乳酸ステレオブロック共重合体の製造方法は特に限定されないが、(i) L ラクチドと D ラクチドとを交互に重合させる方法、(ii) ポリ L 乳酸とポリ D 乳酸とを多官能性化合物と反応させる方法、(iii) 嵩高いアルミニウム化合物によりラセミラクチドを立体選択的に重合させる方法等が挙げられる。なお、(i) 及び (ii) の方法は特開 2002-356543 号公報に記載されており、(iii) の方法は Journal of the American Chemical Society, 2002, 127, 1316-1326 に記載されている。

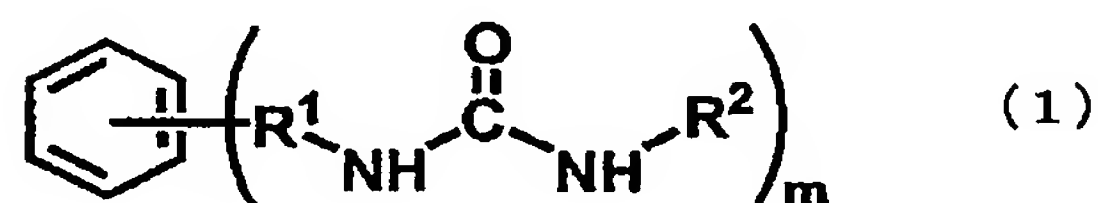
ポリ乳酸ステレオブロック共重合体の重量平均分子量は特に制限されないが、好ましくは 10, 000 以上であり、より好ましくは 50, 000 以上であり、さらに好ましくは 100, 000 以上である。ポリ乳酸ステレオブロック共重合体の重量平均分子量が前記下限未満であると、強度、弾性率等の機械物性が不十分となる傾向にある。また、ポリ乳酸ステレオブロック共重合体の重量平均分子量は、400, 000 以下であることが好ましい。この重量平均分子量を超えると、成形加工性が不十分となる傾向にある。

本発明の第 2 のポリ乳酸樹脂組成物は、上記のポリ乳酸ステレオブロック共重合体を含むものであり、ポリ乳酸ステレオブロック共重合体中の L-乳酸単位からなるセグメントと D-乳酸単位からなるセグメントとの比率は、1～99 モル%：99～1 モル%が好ましく、10～90 モル%：90～10 モル%がより好ましく、20～80 モル%：80～20 モル%が特に好ましい。L-乳酸単位からなるセグメントと D-乳酸単位からなるセグメントとの含有割合の差が大きいほど得られる成形体に

おけるステレオコンプレックス結晶の含有割合が減少し、結晶化速度の向上の程度が減少する傾向にある。また、ステレオコンプレックス結晶を構成しているセグメントの乳酸が、少なくとも 10 個以上連続して同じ光学異性体（L-乳酸又は D-乳酸）となっていることが好ましい。

次に、本発明にかかる結晶促進剤（核剤）について説明する。すなわち、本発明のポリ乳酸樹脂組成物においては、上記のポリ L 乳酸とポリ D 乳酸とのブレンド体或いはポリ乳酸ステレオブロック共重合体と共に、下記一般式（1）：

化 5



で表される芳香族尿素化合物が含有される。

ここで、上式中、 R^1 は炭素数 1～10 のアルキレン基を示し、好ましくは炭素数 1～6 のアルキレン基であり、より好ましくは炭素数 1～3 のアルキレン基である。 R^1 のアルキレン基の炭素数が 11 以上であると、芳香族尿素化合物自身の結晶構造が複雑になり、結晶促進剤としての効果が低下する。他方、 R^1 が無いと、得られるポリ乳酸成形体のステレオコンプレックス結晶比率が低下し、結晶化速度及び結晶化度向上効果も劣ったものとなる。なお、 R^1 のアルキレン基は直鎖状のものであっても分岐鎖状のものであってもよい。

また、上式中、 R^2 は炭素数 1～25 のアルキル基を示し、好ましくは炭素数 6～22 のアルキル基であり、より好ましくは炭素数 10～20 のアルキル基である。 R^2 のアルキル基の炭素数が 26 以上であると、芳香族尿素化合物自身の結晶構造が複雑になり、結晶促進剤としての効果が低下する。他方、 R^2 が水素原子であるとポリ乳酸の分解を促進するため好ましくない。なお、 R^2 のアルキル基は直鎖状のものであっても分岐鎖状のものであってもよい。

さらに、上式中の m は 1～6 の整数を示し、好ましくは 1～3 であり、特に好ましくは 2 である。また、 m が 2 の場合は、ベンゼン環に対する置換基の位置がメタ位（ m -）又はパラ位（ p -）であることが好ましい。

本発明においては、このような特定の構造を有する芳香族尿素化合物を結晶促

進剤として添加することにより、ステレオコンプレックス結晶化速度とステレオコンプレックス結晶化選択性との双方が顕著に向上し、中でもキシリレンビスステアリル尿素を用いた場合により優れた効果が達成される傾向にある。

上記芳香族尿素化合物によってこのような効果が奏される理由は定かではないが、本発明者らは以下のように推察する。すなわち、先ず、ポリマーの結晶促進剤に求められる要件としては、

1) ポリマーが結晶化する前段階ではポリマーと親和性が高くポリマーへの分散性がよいこと、

2) ポリマーの結晶化時には不溶となり核となること、

が挙げられる。それに対して、上記芳香族尿素化合物においては、ウレア基を有することで結晶化の前段階におけるポリ乳酸との高い親和性が達成され、また、自身がウレア基の水素結合で結晶化すること並びに芳香環同士でスタッキングすることによってポリ乳酸が結晶化する際には不溶物となると考えられる。

さらに、ポリ乳酸のホモ結晶とステレオコンプレックス結晶とはそれぞれ構成するポリ乳酸分子のヘリックス形態が異なる（ホモ結晶： 10_3 ヘリックス、ステレオコンプレックス結晶： 3_1 ヘリックス）ため、これらの分子を集める（結晶化させる）のに適した結晶促進剤の分子構造も異なると考えられる。この点に関する明確な相関は未だ判明していないが、例えば芳香族尿素化合物における基本骨格と置換基によりそれ自身の結晶構造が異なるために結晶成長を促すのに適したポリ乳酸のヘリックス形態も異なり、上記本発明にかかる芳香族尿素化合物によればステレオコンプレックス結晶のみの生成が特異的に向上するようになったと考えられる。

本発明のポリ乳酸樹脂組成物における上記芳香族尿素化合物の含有量は、ステレオコンプレックス結晶を生成し得るポリ乳酸（例えば、ポリ L 乳酸及びポリ D 乳酸のブレンド体又はポリ乳酸ステレオブロック共重合体）100 重量部に対して、0.05～30 重量部であることが好ましく、0.1～25 重量部であることがより好ましく、0.1～20 重量部であることが特に好ましい。芳香族尿素化合物の含有量が上記下限未満では得られる成形体におけるステレオコンプレックス結晶の含有割合が減少し、結晶化速度の向上の程度が減少する傾向にある。他方、芳香族尿素

化合物の含有量が上記上限を超えると、芳香族尿素化合物による可塑剤的作用が強く発現するようになり、剛性が低下する傾向にあり、また、核剤がブリードアウトして成形体の外観が低下する傾向にある。

さらに、本発明のポリ乳酸樹脂組成物においては、その特性を損なわない限りにおいて、充填剤 {タルク、層状粘土鉱物（好ましくは有機オニウム塩で有機化された層状粘土鉱物）等}、可塑剤、顔料、安定剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、難燃剤、離型剤、滑剤、染料、抗菌剤、末端封止剤等の添加剤を更に添加してもよい。このような添加剤の含有量は、本発明のポリ乳酸樹脂組成物中において、20重量%以下であることが好ましい。

次に、本発明の成形体について説明する。すなわち、本発明の成形体は、前述の本発明のポリ乳酸樹脂組成物を溶融成形して結晶化せしめたものである。

本発明の成形体を製造するに際し、ポリ乳酸樹脂組成物を溶融する際の温度は160～260℃であることが好ましい。この温度が上記下限未満であると、ポリ乳酸樹脂組成物の溶融が不十分となり、諸成分が均一に分散しにくくなる傾向がある。他方、この温度が上記上限を超えると、ポリ乳酸の分子量が低下して得られる成形体の物性が損なわれる傾向がある。

また、上記溶融温度における保持時間は、0.1～30分であることが好ましい。この保持時間が上記下限未満であると、得られる成形体におけるポリ乳酸の結晶化が不十分となる傾向があり、他方、この保持時間が上記上限を超えると、ポリ乳酸の分子量が低下して得られる成形体の物性が損なわれる傾向がある。

さらに、溶融したポリ乳酸樹脂組成物を結晶化せしめる方法としては、溶融状態から30～160℃の温度まで冷却し、10秒から30分間、その温度で保持する方法が好ましい。保持時間が上記下限未満であると、得られる成形体における結晶化が不十分となる傾向があり、他方、保持時間が上記上限を超えると、成形体を得るのに長時間が必要となり、実用上好ましくない傾向がある。

また、本発明の成形体を製造するに際し、その成形方法は特に制限されず、射出成形、押出成形、ブロー成形、インフレーション成形、異形押出成形、射出ブロー成形、真空圧空成形、紡糸等のいずれにも好適に使用することができる。そして、本発明のポリ乳酸樹脂組成物によれば十分に大きい結晶化速度が達成され

るため、例えば射出成形に供した場合であっても十分に結晶性を有しかつステレオコンプレックス結晶比率の高いポリ乳酸を得ることが可能となる。本発明の成形体の形状、厚み等も特に制限されず、射出成形品、押出成形品、圧縮成形品、ブロー成形品、シート、フィルム、糸、ファブリック等のいずれでもよい。

このように本発明のポリ乳酸樹脂組成物により得られる上記本発明の成形体（特に、前記ステレオコンプレックス結晶を生成し得るポリ乳酸としてポリ L 乳酸及びポリ D 乳酸のブレンド体を用いた場合）としては、DSC（示差走査熱量測定）による溶融状態からの降温測定（降温速度：20℃/min）により求めた結晶化温度（ピークトップ温度）が 140℃以上であり、かつ、該降温測定により求めた結晶化に基づく発熱量（ピーク発熱量）が 0. 2X J/g 以上 {X は、ポリ L 乳酸の含有割合（A%）及びポリ D 乳酸の含有割合（B%）のうち小さい方の値の 2 倍の数値（%）である。但し、A+B=100%。} であることが好ましい。また、DSC 測定（示差走査熱量測定）により求めたホモ結晶融解ピークの融解吸熱量（ $\Delta H_m, \text{homo}$ ）とステレオコンプレックス結晶融解ピークの融解吸熱量（ $\Delta H_m, \text{stereo}$ ）とから求めたステレオコンプレックス結晶比率 {ステレオ結晶比率： $(\Delta H_m, \text{stereo} / (\Delta H_m, \text{homo} + \Delta H_m, \text{stereo})) \times 100 (\%)$ } が 0. 6X%以上のものであることがより好ましい。なお、ここでいう X は、ポリ乳酸樹脂組成物中のポリ L 乳酸の含有割合（A%）とポリ D 乳酸の含有割合（B%）との合計量を 100%（A+B=100%）とした場合に、ポリ L 乳酸の含有割合（A%）及びポリ D 乳酸の含有割合（B%）のうち小さい方の値の 2 倍の数値（%）であり、ステレオコンプレックス結晶になり得るポリ乳酸の割合（理論値、X%）に相当する。例えば、(i) ポリ L 乳酸の含有割合（A%）が 50%、ポリ D 乳酸の含有割合（B%）が 50% の場合、ピーク発熱量が 20J/g 以上であることが好ましく、ステレオコンプレックス結晶比率が 60%以上であることがより好ましい。また、(ii) ポリ L 乳酸の含有割合（A%）が 30%、ポリ D 乳酸の含有割合（B%）が 70% の場合、ピークトップ温度が 140℃以上であるピークの発熱量が 12J/g 以上であることが好ましく、ステレオコンプレックス結晶比率が 36%以上であることがより好ましい。

このような降温測定（冷却過程）における結晶化温度（ピークトップ温度）が高温側で観測されるほど結晶化速度が大きいことになり、降温測定（冷却過程）

における結晶化に基づく発熱量（ピーク発熱量）が大きいほど結晶化度向上効果が高いことになる。また、得られる成形体における結晶部分のうち、ステレオコンプレックス結晶の割合が高いほど成形品の耐熱性が向上する傾向にある。

なお、上記 DSC による結晶化挙動の評価は、具体的には以下の方法によるものである。すなわち、まず、試料（ポリ乳酸樹脂組成物）の一部（5～10mg）を 255℃ まで昇温し、5 分間保持して熔融させた後、20℃/min の冷却速度で 30℃ まで冷却し、その際のポリ乳酸の結晶化温度（ $T_{c, cool}$ ）及び結晶化に基づく発熱量（ $\Delta H_{c, cool}$ ）を求める（降温測定）。次いで、前記冷却後、試料を 10℃/min の昇温速度で 255℃ まで再昇温し、その際のポリ乳酸の結晶化温度（ $T_{c, hot}$ ）、結晶化に基づく発熱量（ $\Delta H_{c, hot}$ ）、ピークトップが 160℃～180℃ に現れるホモ結晶融解ピークの融解温度（ $T_{m, homo}$ ）とその融解吸熱量（ $\Delta H_{m, homo}$ ）、並びにピークトップが 190℃～240℃ に現れるステレオコンプレックス結晶融解ピークの融解温度（ $T_{m, stereo}$ ）とその融解吸熱量（ $\Delta H_{m, stereo}$ ）を求める（再昇温測定）。そして、このようにして DSC 測定により求めたホモ結晶融解ピークの融解吸熱量（ $\Delta H_{m, homo}$ ）とステレオコンプレックス結晶融解ピークの融解吸熱量（ $\Delta H_{m, stereo}$ ）とから、ステレオコンプレックス結晶比率 {ステレオ結晶比率： $(\Delta H_{m, stereo} / (\Delta H_{m, homo} + \Delta H_{m, stereo})) \times 100 (\%)$ } を算出する。なお、結晶化温度及び融解温度は何れもピークトップの温度とする。

なお、降温測定中に観測される結晶化に基づく結晶化ピークが二種類観測される場合、高温側に現れるピークはステレオコンプレックス結晶化によるもので、低温側に現れるピークはホモ結晶化によるものとみなせる。降温測定中に結晶化ピークが一つしか観測されない場合、それがステレオコンプレックス結晶化によるものかホモ結晶化によるものかは、再昇温測定のスレオ結晶比率で概ね判別できる。すなわち、ステレオ結晶比率が 0.6X% 以上であると、結晶化ピークはステレオコンプレックス結晶化によるものであり、0.6X% 未満であると、ホモ結晶化に基づくものとみなせる。また、降温測定中に結晶化ピークが観測されない場合は、結晶化が遅いため、例え再昇温測定でステレオ結晶比率が 0.6X% 以上になったとしても、ステレオ結晶比率の高い成形体を得ることは難しい。

以下、実施例及び比較例に基づいて本発明をより具体的に説明するが、本発明

は以下の実施例に限定されるものではない。

(実施例 1)

D-ラクチド 100g、ドデシルアルコール 0.1g、オクチル酸スズ 100mg を反応容器に入れ、 10^{-2} mmHg まで減圧した。続いて、十分攪拌しながら徐々に温度を上昇させ、 160°C で 1 時間保持した。得られた反応生成物をクロロホルムに溶解し、メタノールに滴下してポリ D 乳酸 (PDLA) を単離精製した。このようにして得られたポリ D 乳酸の重量平均分子量は約 12 万であった。

次に、ポリ L 乳酸 (PLLA: トヨタ自動車社製、#5400、重量平均分子量 14 万、光学純度 99%) 0.5g、前記のようにして得られたポリ D 乳酸 (PDLA: 重量平均分子量 12 万、光学純度 99%) 0.5g 及びキシリレンビスステアリル尿素 (日本化成社製、ハクリーン SX) 0.01g を 10ml のクロロホルムを用いて攪拌しながら混合した。得られた混合物をシャーレに垂らし、常圧乾燥及び減圧乾燥によりクロロホルムを除去し、ポリ乳酸樹脂組成物のフィルムを作製した。得られたフィルムを試料として上記の DSC 測定を行い、得られた結果を表 1~2 及び図 5 に示す。

(実施例 2)

実施例 1 におけるポリ L 乳酸、ポリ D 乳酸及びキシリレンビスステアリル尿素に加えてタルク (日本タルク社製、ミクロエース P-6、平均粒径 $4.0\mu\text{m}$) 0.01g を更に添加した以外は実施例 1 と同様にしてポリ乳酸樹脂組成物のフィルムを作製し、得られたフィルムを試料として上記の DSC 測定を行った。得られた結果を表 1~2 及び図 6 に示す。

(実施例 3)

L ラクチド 100g、1, 12-ドデカンジオール 3g、オクチル酸スズ 100mg を反応容器に入れ、 10^{-2} mmHg まで減圧した。続いて十分攪拌しながら徐々に温度を上昇させ、 150°C で 3 時間保持した。得られた反応生成物をクロロホルムに溶解し、メタノールに滴下して重量平均分子量が約 23,000 のポリ L 乳酸 (PLLA) を得た。次に、D ラクチド 40g、得られた PLLA 80g を窒素雰囲気下、 200°C で均一に溶解させた。続いて室温まで放冷後、オクチル酸スズ 40mg を加え、 150°C で 3 時間反応させた。得られた反応生成物をヘキサフルオロイソプロパノールに溶解し、メタノールに滴下して重量平均分子量が約 54,000 のポリ乳酸ステレオブロック共重合体

(PDLA-PLLA-PDLA)を得た。次に、L ラクチド 20g、得られた PDLA-PLLA-PDLA80g を窒素雰囲気下、220℃で均一に溶解させた。続いてオクチル酸スズ 20mg を反応容器に入れ、150℃で 3 時間反応させた。得られた反応生成物をヘキサフルオロイソプロパノールに溶解し、メタノールに滴下して重量平均分子量が約 81, 000 のポリ乳酸ステレオブロック共重合体(PLLA-PDLA-PLLA-PDLA-PLLA)を得た。次に、D ラクチド 10g、得られた PLLA-PDLA-PLLA-PDLA-PLLA80g を窒素雰囲気下、240℃で均一に溶解させた。続いて室温まで放冷後、オクチル酸スズ 10mg を加え、150℃で 3 時間反応させた。得られた反応生成物をヘキサフルオロイソプロパノールに溶解し、メタノールに滴下して重量平均分子量が約 115, 000 のポリ乳酸ステレオブロック共重合体(PDLA-PLLA-PDLA-PLLA-PDLA-PLLA-PDLA)を得た。

上記で得られたステレオブロック共重合体 1. 0g、キシリレンビスステアリル尿素 0. 01g を 10ml のヘキサフルオロイソプロパノールを用いて攪拌しながら混合した。得られた混合物をシャーレに垂らし、常圧乾燥及び減圧乾燥により溶媒を除去し、ポリ乳酸樹脂組成物のフィルムを作製した。得られたフィルムを試料として上記の DSC 測定を行った。得られた結果を表 1～2 及び図 7 に示す。

(比較例 1)

実施例 1 におけるキシリレンビスステアリル尿素を添加しなかった以外は実施例 1 と同様にしてポリ乳酸樹脂組成物のフィルムを作製し、得られたフィルムを試料として上記の DSC 測定を行った。得られた結果を表 1～2 及び図 8 に示す。

(比較例 2)

実施例 1 におけるキシリレンビスステアリル尿素をエチレンビス-12-ヒドロキシステアリン酸アミド（日本化成社製、スリパックス H）0. 01g に変えた以外は実施例 1 と同様にしてポリ乳酸樹脂組成物のフィルムを作製し、得られたフィルムを試料として上記の DSC 測定を行った。得られた結果を表 1～2 及び図 9 に示す。

(比較例 3～5)

実施例 1 におけるキシリレンビスステアリル尿素を、

[比較例 3] トルイレンビスステアリル尿素（日本化成社製、ハクリーン ST）0. 01g、

[比較例 4] ヘキサメチレンビスステアリル尿素（日本化成社製、ハクリーン SH）

0.01g、

[比較例 5] ジフェニルメタンビスステアリル尿素（日本化成社製、ハクリーン SM）0.01g、

にそれぞれ変えた以外は実施例 1 と同様にしてポリ乳酸樹脂組成物のフィルムを作製し、得られたフィルムを試料として上記の DSC 測定を行った。得られた結果を表 1～2 に示す。

（比較例 6）

実施例 2 におけるキシリレンビスステアリル尿素を添加しなかった以外は実施例 2 と同様にしてポリ乳酸樹脂組成物のフィルムを作製し、得られたフィルムを試料として上記の DSC 測定を行った。得られた結果を表 1～2 に示す。

（実施例 4）

実施例 1 におけるキシリレンビスステアリル尿素の添加量を 0.05g とした以外は実施例 1 と同様にしてポリ乳酸樹脂組成物のフィルムを作製し、得られたフィルムを試料として上記の DSC 測定を行った。得られた結果を表 1～2 に示す。

（実施例 5）

実施例 1 におけるキシリレンビスステアリル尿素の添加量を 0.10g とした以外は実施例 1 と同様にしてポリ乳酸樹脂組成物のフィルムを作製し、得られたフィルムを試料として上記の DSC 測定を行った。得られた結果を表 1～2 に示す。

（実施例 6）

実施例 1 におけるキシリレンビスステアリル尿素の添加量を 0.20g とした以外は実施例 1 と同様にしてポリ乳酸樹脂組成物のフィルムを作製し、得られたフィルムを試料として上記の DSC 測定を行った。得られた結果を表 1～2 に示す。

（実施例 7）

実施例 1 における PLLA の添加量を 0.6g、PDLA の添加量を 0.4g、キシリレンビスステアリル尿素の添加量を 0.05g とした以外は実施例 1 と同様にしてポリ乳酸樹脂組成物のフィルムを作製し、得られたフィルムを試料として上記の DSC 測定を行った。得られた結果を表 1～2 に示す。

（比較例 7）

実施例 7 におけるキシリレンビスステアリル尿素を添加しなかった以外は実施

例 7 と同様にしてポリ乳酸樹脂組成物のフィルムを作製し、得られたフィルムを試料として上記の DSC 測定を行った。得られた結果を表 1～2 に示す。

(実施例 8)

実施例 1 における PLLA の添加量を 0.7g、PDLA の添加量を 0.3g、キシリレンビスステアリル尿素の添加量を 0.05g とした以外は実施例 1 と同様にしてポリ乳酸樹脂組成物のフィルムを作製し、得られたフィルムを試料として上記の DSC 測定を行った。得られた結果を表 1～2 に示す。

(比較例 8)

実施例 8 におけるキシリレンビスステアリル尿素を添加しなかった以外は実施例 8 と同様にしてポリ乳酸樹脂組成物のフィルムを作製し、得られたフィルムを試料として上記の DSC 測定を行った。得られた結果を表 1～2 に示す。

(実施例 9)

実施例 1 における PLLA の添加量を 0.8g、PDLA の添加量を 0.2g、キシリレンビスステアリル尿素の添加量を 0.05g とした以外は実施例 1 と同様にしてポリ乳酸樹脂組成物のフィルムを作製し、得られたフィルムを試料として上記の DSC 測定を行った。得られた結果を表 1～2 に示す。

(比較例 9)

実施例 9 におけるキシリレンビスステアリル尿素を添加しなかった以外は実施例 9 と同様にしてポリ乳酸樹脂組成物のフィルムを作製し、得られたフィルムを試料として上記の DSC 測定を行った。得られた結果を表 1～2 に示す。

(実施例 10)

実施例 1 における PLLA の添加量を 0.9g、PDLA の添加量を 0.1g、キシリレンビスステアリル尿素の添加量を 0.05g とした以外は実施例 1 と同様にしてポリ乳酸樹脂組成物のフィルムを作製し、得られたフィルムを試料として上記の DSC 測定を行った。得られた結果を表 1～2 に示す。

(比較例 10)

実施例 10 におけるキシリレンビスステアリル尿素を添加しなかった以外は実施例 10 と同様にしてポリ乳酸樹脂組成物のフィルムを作製し、得られたフィルムを試料として上記の DSC 測定を行った。得られた結果を表 1～2 に示す。

表 1

| | ポリ乳酸(カッコ内の数字は重量%) | 核剤 | 核剤含有量 (重量部* ¹) | タルク (重量部* ¹) | ステレオに なり得る ポリ乳酸の 割合(X%) | 0.2X |
|--------|--------------------------|------------------------|-------------------------------|-----------------------------|----------------------------------|------|
| 実施例 1 | PLLA(50)とPDLA(50)とのブレンド体 | キシリレンビスステアリル尿素 | 1.0 | - | 100.0 | 20.0 |
| 実施例 2 | PLLA(50)とPDLA(50)とのブレンド体 | キシリレンビスステアリル尿素 | 1.0 | 1.0 | 100.0 | 20.0 |
| 実施例 3 | ポリ乳酸ステレオブロック共重合体(100) | キシリレンビスステアリル尿素 | 1.0 | - | 100.0 | 20.0 |
| 実施例 4 | PLLA(50)とPDLA(50)とのブレンド体 | キシリレンビスステアリル尿素 | 5.0 | - | 100.0 | 20.0 |
| 実施例 5 | PLLA(50)とPDLA(50)とのブレンド体 | キシリレンビスステアリル尿素 | 10.0 | - | 100.0 | 20.0 |
| 実施例 6 | PLLA(50)とPDLA(50)とのブレンド体 | キシリレンビスステアリル尿素 | 20.0 | - | 100.0 | 20.0 |
| 比較例 1 | PLLA(50)とPDLA(50)とのブレンド体 | - | - | - | 100.0 | 20.0 |
| 比較例 2 | PLLA(50)とPDLA(50)とのブレンド体 | エチレン-12-ヒドロキシステアリン酸アミド | 1.0 | - | 100.0 | 20.0 |
| 比較例 3 | PLLA(50)とPDLA(50)とのブレンド体 | トリレンビスステアリル尿素 | 1.0 | - | 100.0 | 20.0 |
| 比較例 4 | PLLA(50)とPDLA(50)とのブレンド体 | ヘキサメチレンビスステアリル尿素 | 1.0 | - | 100.0 | 20.0 |
| 比較例 5 | PLLA(50)とPDLA(50)とのブレンド体 | ジフェニルメタンビスステアリル尿素 | 1.0 | - | 100.0 | 20.0 |
| 比較例 6 | PLLA(50)とPDLA(50)とのブレンド体 | - | - | 1.0 | 100.0 | 20.0 |
| 実施例 7 | PLLA(60)とPDLA(40)とのブレンド体 | キシリレンビスステアリル尿素 | 5.0 | - | 80.0 | 16.0 |
| 比較例 7 | PLLA(60)とPDLA(40)とのブレンド体 | - | - | - | 80.0 | 16.0 |
| 実施例 8 | PLLA(70)とPDLA(30)とのブレンド体 | キシリレンビスステアリル尿素 | 5.0 | - | 60.0 | 12.0 |
| 比較例 8 | PLLA(70)とPDLA(30)とのブレンド体 | - | - | - | 60.0 | 12.0 |
| 実施例 9 | PLLA(80)とPDLA(20)とのブレンド体 | キシリレンビスステアリル尿素 | 5.0 | - | 40.0 | 8.0 |
| 比較例 9 | PLLA(80)とPDLA(20)とのブレンド体 | - | - | - | 40.0 | 8.0 |
| 実施例 10 | PLLA(90)とPDLA(10)とのブレンド体 | キシリレンビスステアリル尿素 | 5.0 | - | 20.0 | 4.0 |
| 比較例 10 | PLLA(90)とPDLA(10)とのブレンド体 | - | - | - | 20.0 | 4.0 |

* 1: ポリ乳酸100重量部に対する含有量(重量部)

表 2

| | 降温測定(20°C/min) | | | | 再昇温測定(10°C/min) | | | | | | ステレオ結晶比率 % |
|-------|-----------------------------|-------------------------------|----------------------------|------------------------------|-----------------------------|-------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|------|--|---------------|
| | T _c , cool °C | ΔH _c , cool J/g | T _c , hot °C | ΔH _c , hot J/g | T _m , homo °C | ΔH _m , homo J/g | T _m , stereo °C | ΔH _m , stereo J/g | | | |
| 実施例1 | 149.6 | 42.5 | n.d. | n.d. | 163.0 | 3.0 | 217.7 | 46.3 | 93.9 | | |
| 実施例2 | 158.9, 112.3 | 30.4, 3.1 | n.d. | n.d. | 167.4 | 9.2 | 217.7 | 32.6 | 78.0 | | |
| 実施例3 | 146.9 | 38.6 | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | 206.0 | 38.0 | 100 | | |
| 実施例4 | 165.6, 119.6 | 44.1, 3.2 | n.d. | n.d. | 168.7 | 2.8 | 220.7 | 45.7 | 94.2 | | |
| 実施例5 | 156.3 | 50.4 | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | 211.0 | 51.2 | 100 | | |
| 実施例6 | 162.9 | 50.0 | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | 217.4 | 50.6 | 100 | | |
| 比較例1 | n.d. | n.d. | 107.6 | 29.6 | 167.7 | 24.6 | 213.4 | 23.1 | 48.4 | | |
| 比較例2 | 94.3 | 17.7 | 91.7 | 11.4 | 169.7 | 24.9 | 216.7 | 16.6 | 40.0 | | |
| 比較例3 | n.d. | n.d. | 107.7 | 31.8 | 171.7 | 24.3 | 221.7 | 20.5 | 45.8 | | |
| 比較例4 | n.d. | n.d. | 97.4 | 28.8 | 170.7 | 23.3 | 220.4 | 22.1 | 48.7 | | |
| 比較例5 | n.d. | n.d. | 101.7 | 28.3 | 171.4 | 27.1 | 221.0 | 21.2 | 43.9 | | |
| 比較例6 | 148.3, 99.6 | 14.2, 3.0 | 103.4 | 12.1 | 167.7 | 20.3 | 214.7 | 22.1 | 52.1 | | |
| 実施例7 | 165.6, 116.3 | 45.6, 3.7 | n.d. | n.d. | 168.7 | 4.7 | 221.7 | 47.6 | 91.0 | | |
| 比較例7 | n.d. | n.d. | 102.7 | 25.6 | 167.4 | 24.7 | 216.0 | 26.4 | 51.7 | | |
| 実施例8 | 164.3, 114.9 | 40.6, 8.0 | n.d. | n.d. | 163.4 | 8.0 | 219.0 | 43.5 | 84.5 | | |
| 比較例8 | n.d. | n.d. | 125.7 | 24.0 | 168.4 | 21.9 | 217.0 | 31.8 | 59.2 | | |
| 実施例9 | 160.9, 114.3 | 28.1, 17.1 | n.d. | n.d. | 164.4 | 20.1 | 218.0 | 33.8 | 62.7 | | |
| 比較例9 | n.d. | n.d. | 122.4 | 31.9 | 169.0 | 27.3 | 218.4 | 26.9 | 49.6 | | |
| 実施例10 | 154.3, 114.3 | 13.8, 27.0 | n.d. | n.d. | 166.0 | 32.6 | 217.0 | 15.5 | 32.2 | | |
| 比較例10 | n.d. | n.d. | 122.0 | 31.7 | 169.4 | 36.6 | 218.7 | 12.0 | 24.7 | | |

n.d.:ピーク観測されず

表 1～2 及び図 1～3 に示した結果から明らかなように、本発明のポリ乳酸樹脂組成物を用いた場合（実施例 1～10）は、得られた成形体においてステレオコンプレックス結晶が選択的に結晶化しており、結晶化速度及び結晶化度向上効果も優れたものであった。一方、本発明にかかる結晶促進剤を添加しなかった比較例 1、7～10 においては、冷却過程でピークが観測されておらず、結晶化が進行していなかった。また、本発明にかかる芳香族尿素化合物以外のものを結晶促進剤として添加した場合（比較例 2～5）はいずれも、ステレオコンプレックス結晶の比率が低く、結晶化速度及び結晶化度向上効果も劣ったものであった。さらに、本発明にかかる結晶促進剤を添加せずタルクを添加した比較例 6 においても、ステレオコンプレックス結晶の比率が低く、結晶化速度及び結晶化度向上効果も劣ったものであった。

産業上の利用可能性

以上説明したように、本発明によれば、ポリ L 乳酸とポリ D 乳酸とのステレオコンプレックス結晶を選択的に結晶化せしめ、その結晶化速度が十分に大きく、射出成形等の成形方法によって十分に結晶性を有しかつステレオコンプレックス結晶比率の高いポリ乳酸を得ることが可能なポリ乳酸樹脂組成物が提供され、そのポリ乳酸樹脂組成物を溶融成形して結晶化せしめることによりステレオコンプレックス結晶比率が高く結晶性の高い成形体を得ることが可能となる。

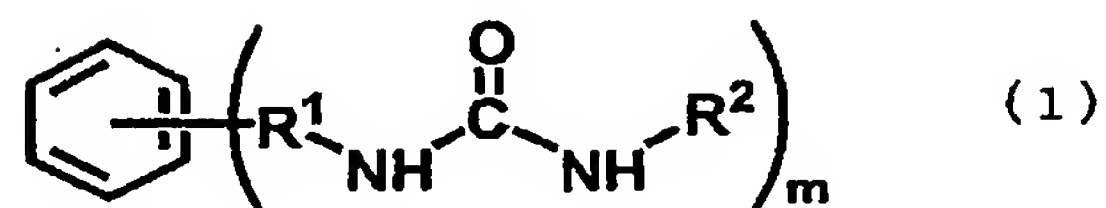
したがって、本発明のポリ乳酸樹脂組成物により得られる成形体は、ステレオコンプレックス結晶比率が高く耐熱性に優れるため、バンパー、ラジエーターグリル、サイドモール、ガーニッシュ、ホイールカバー、エアロパーツ、インストルメントパネル、ドアトリム、シートファブリック、ドアハンドル、フロアマット等の自動車部品、家電製品のハウジング、製品包装用フィルム、防水シート、各種容器、ボトル等として有用である。また、本発明の成形体をシートとして使用する場合には、紙又は他のポリマーシートと積層し、多層構造の積層体として使用してもよい。

本明細書で引用した全ての刊行物、特許および特許出願をそのまま参考として本明細書にとり入れるものとする。

請求の範囲

1. ステレオコンプレックス結晶を生成し得るポリ乳酸と、下記一般式 (1) :

化 1



[式中、R¹は炭素数 1~10 のアルキレン基を示し、R²は炭素数 1~25 のアルキル基を示し、m は 1~6 の整数を示す。]

で表される芳香族尿素化合物とを含有することを特徴とするポリ乳酸樹脂組成物。

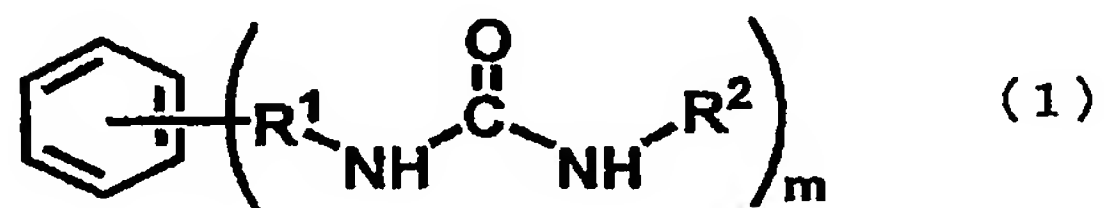
2. 前記ステレオコンプレックス結晶を生成し得るポリ乳酸がポリ L 乳酸及びポリ D 乳酸のブレンド体であることを特徴とする請求項 1 記載のポリ乳酸樹脂組成物。

3. 前記ステレオコンプレックス結晶を生成し得るポリ乳酸がポリ乳酸ステレオブロック共重合体であることを特徴とする請求項 1 記載のポリ乳酸樹脂組成物。

4. 前記芳香族尿素化合物が、キシリレンビスステアリル尿素であることを特徴とする請求項 1~3 のうちのいずれか一項に記載のポリ乳酸樹脂組成物。

5. ステレオコンプレックス結晶を生成し得るポリ乳酸と、下記一般式 (1) :

化 2



[式中、R¹は炭素数 1~10 のアルキレン基を示し、R²は炭素数 1~25 のアルキル基を示し、m は 1~6 の整数を示す。]

で表される芳香族尿素化合物とを含有するポリ乳酸樹脂組成物を熔融成形して結晶化せしめたものであることを特徴とする成形体。

6. 前記ステレオコンプレックス結晶を生成し得るポリ乳酸がポリ L 乳酸及びポリ D 乳酸のブレンド体であることを特徴とする請求項 5 記載の成形体。

7. DSC による溶融状態からの降温測定（降温速度：20℃/min）により求めた結晶化温度（ピークトップ温度）が 140℃以上であり、かつ、該降温測定により求めた結晶化に基づく発熱量（ピーク発熱量）が 0. 2X J/g 以上 {X は、ポリ L 乳酸の含有割合（A%）及びポリ D 乳酸の含有割合（B%）のうち小さい方の値の 2 倍の数値（%）である。但し、A+B=100%。} であることを特徴とする請求項 6 記載の成形体。

8. 前記ステレオコンプレックス結晶を生成し得るポリ乳酸がポリ乳酸ステレオブロック共重合体であることを特徴とする請求項 5 記載の成形体。

9. 前記芳香族尿素化合物が、キシリレンビスステアリル尿素であることを特徴とする請求項 5～8 のうちのいずれか一項に記載の成形体。

図 1

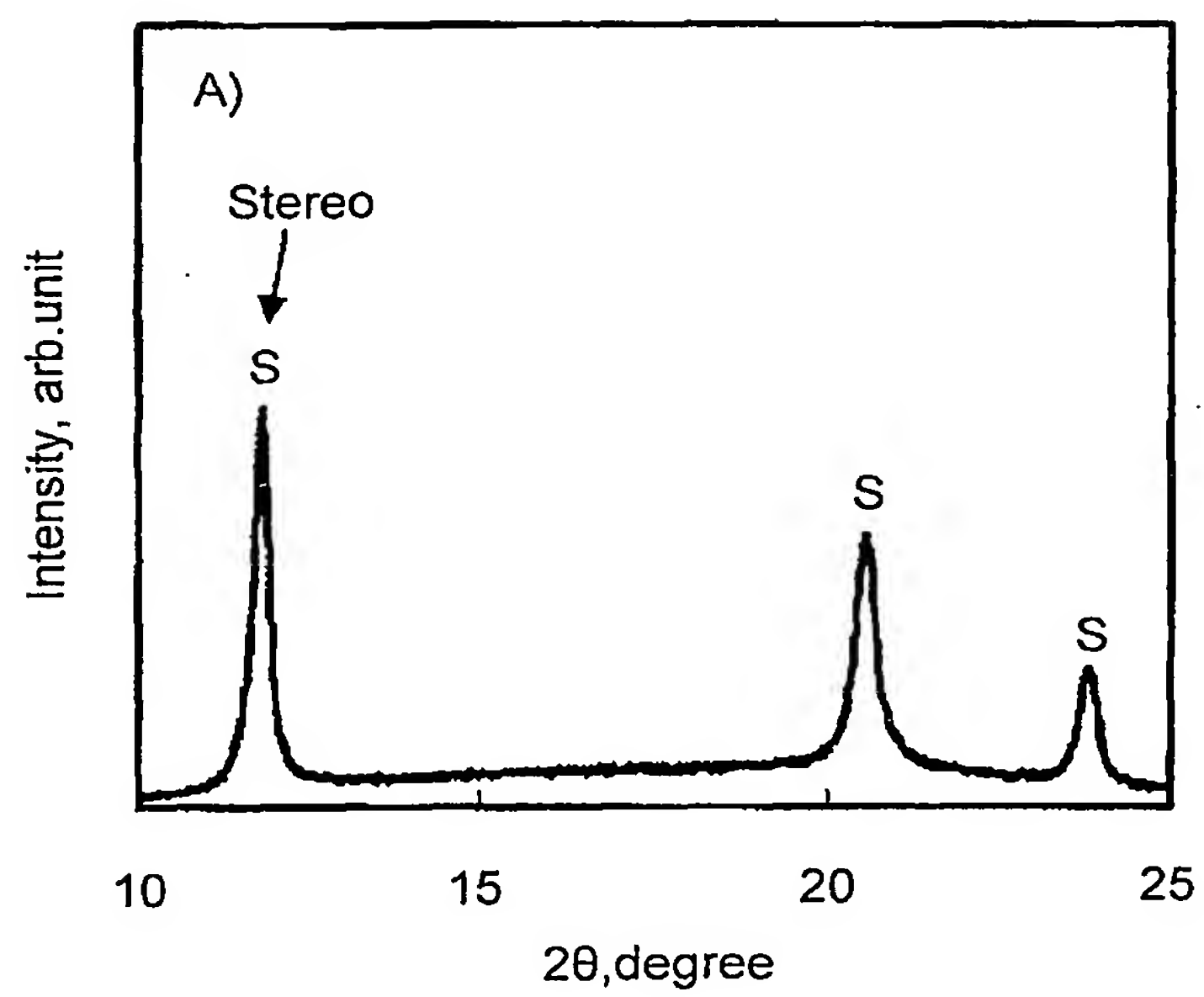


図 2

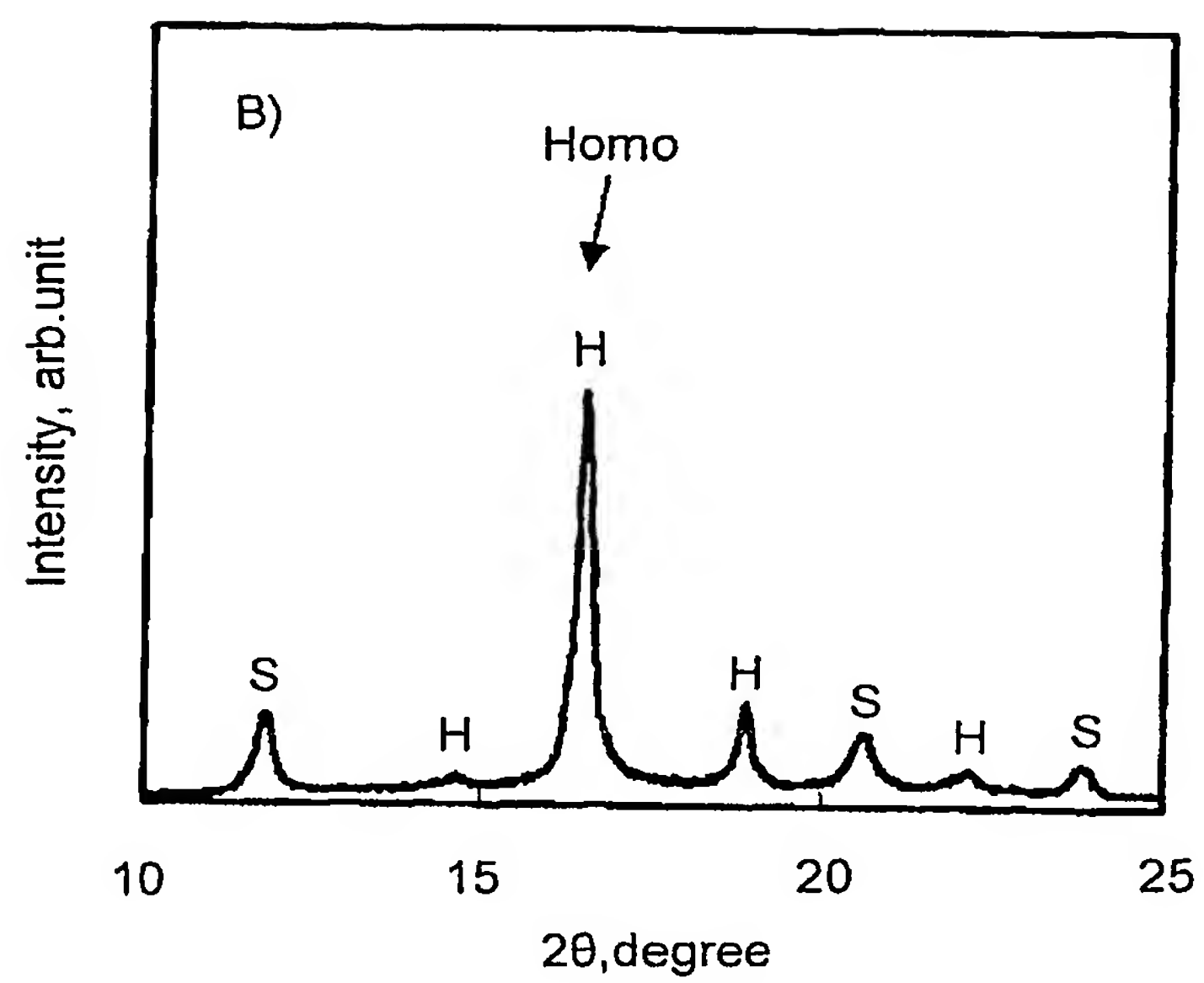


図 3

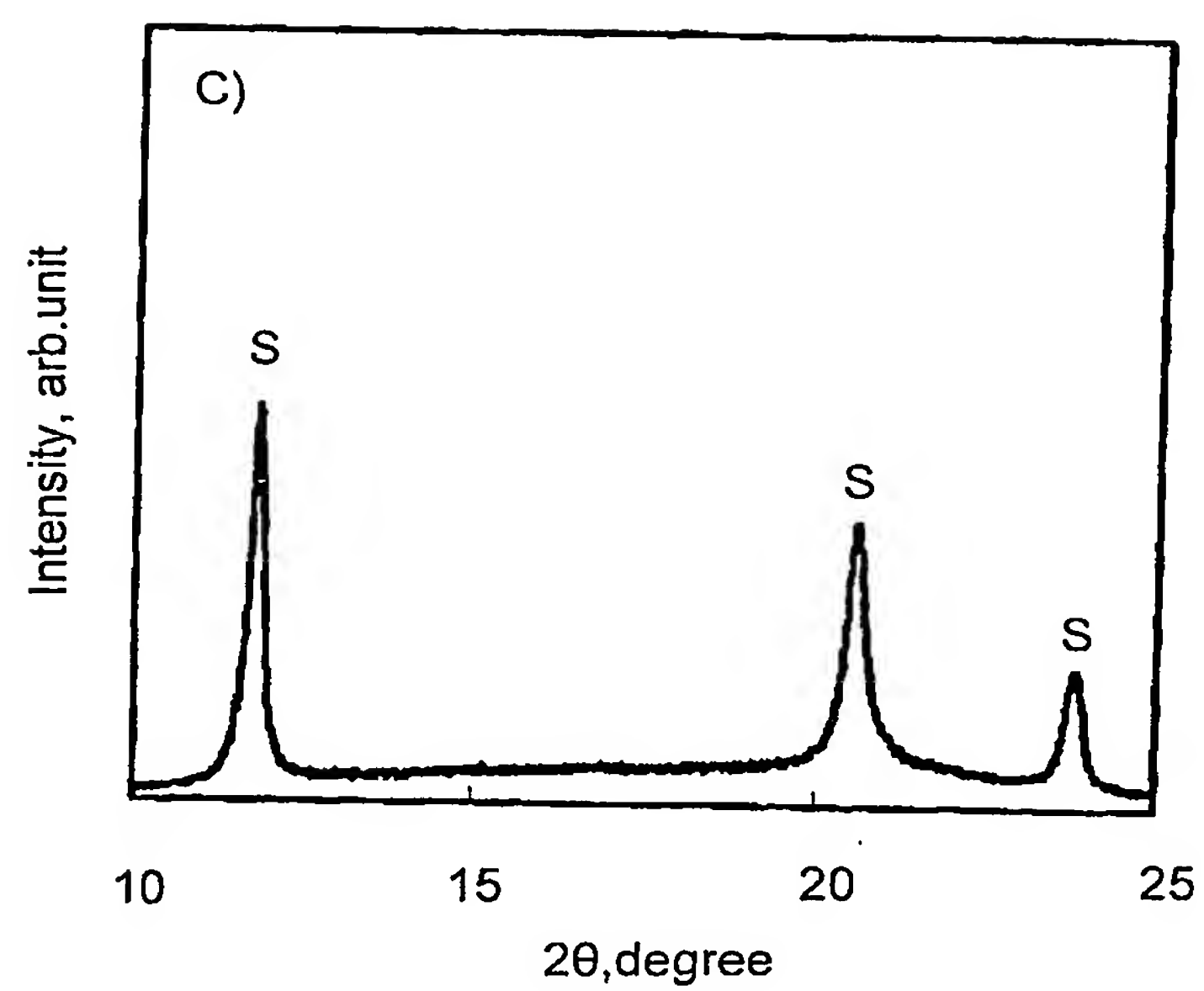


図 4

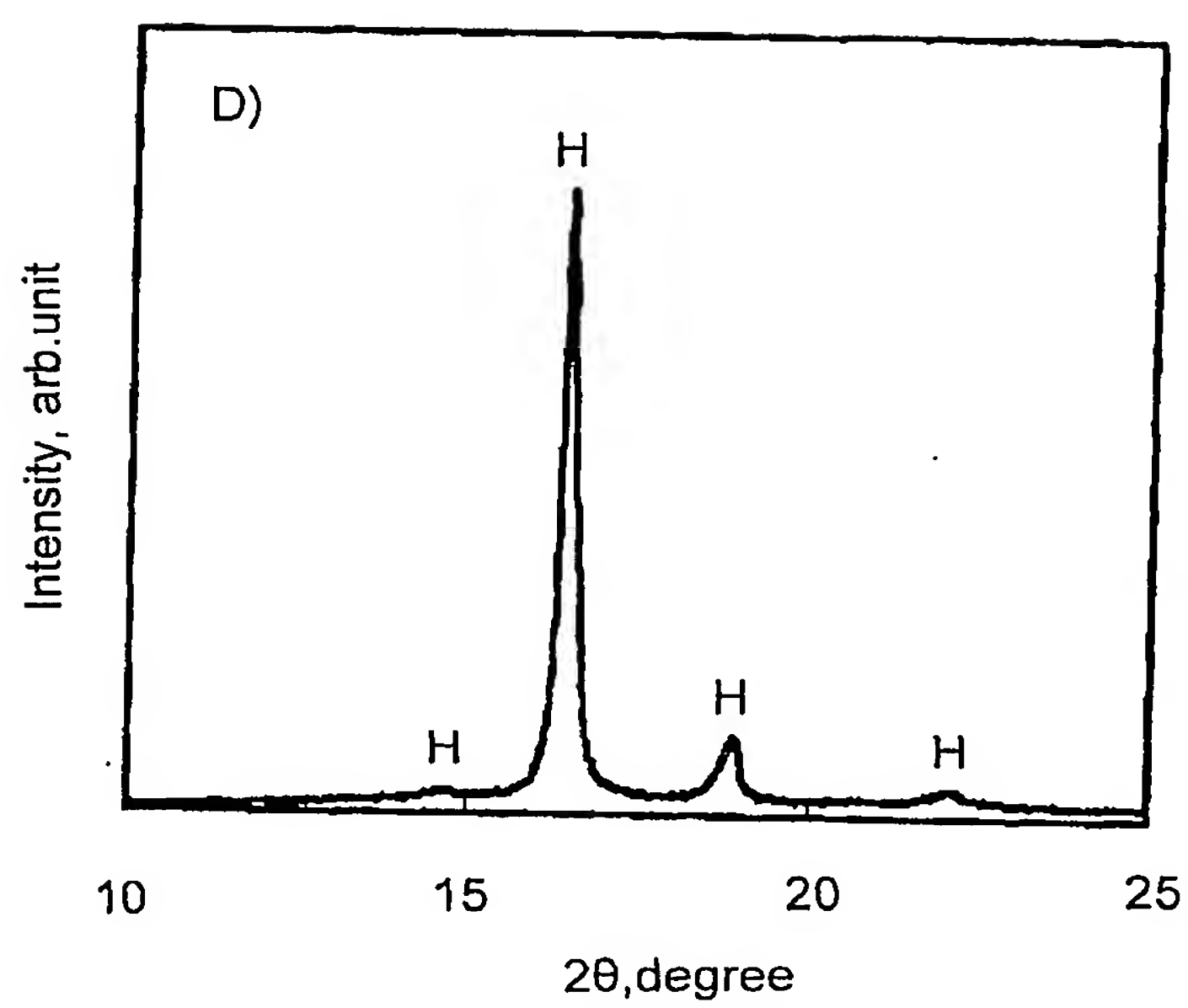


図 5

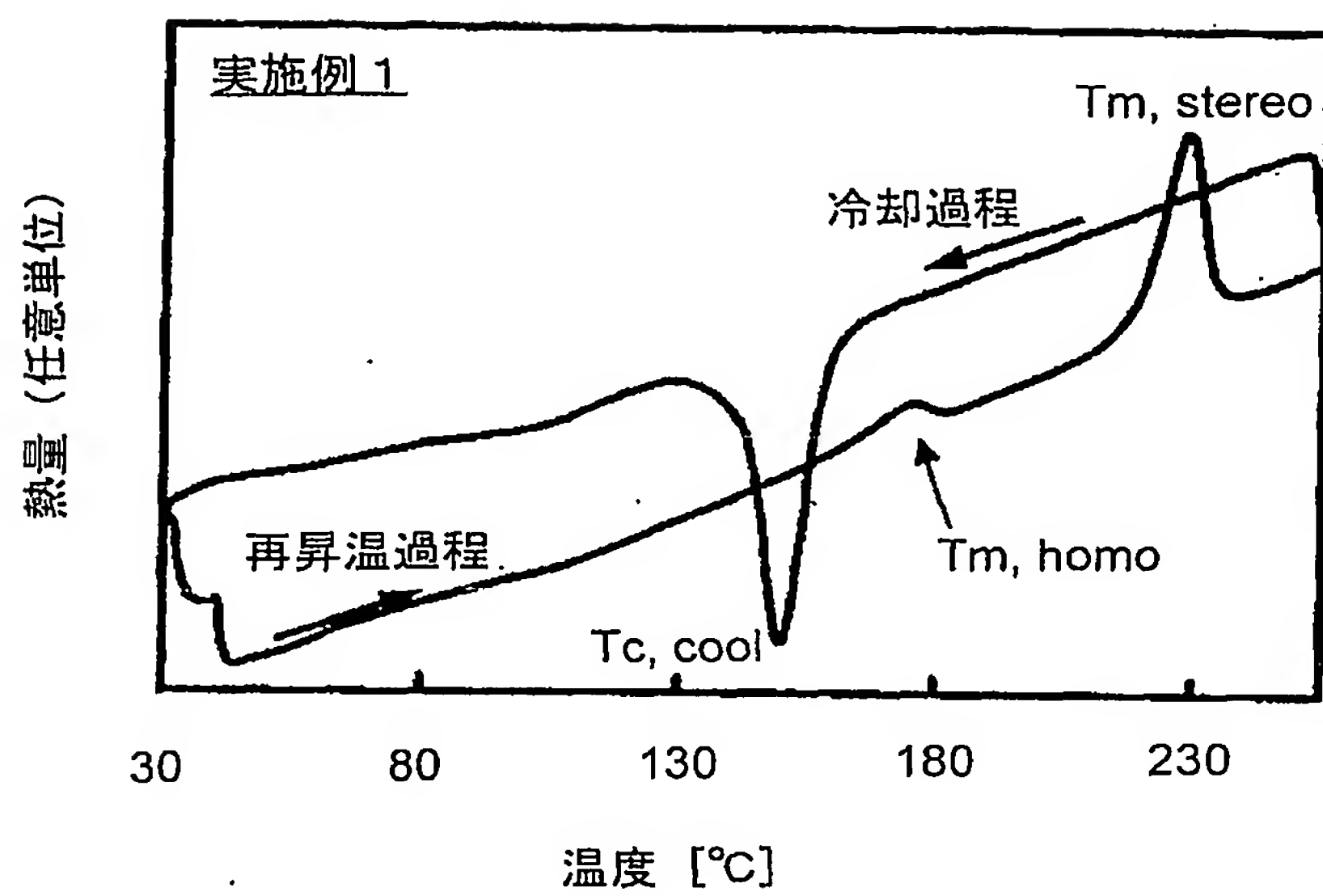


図 6

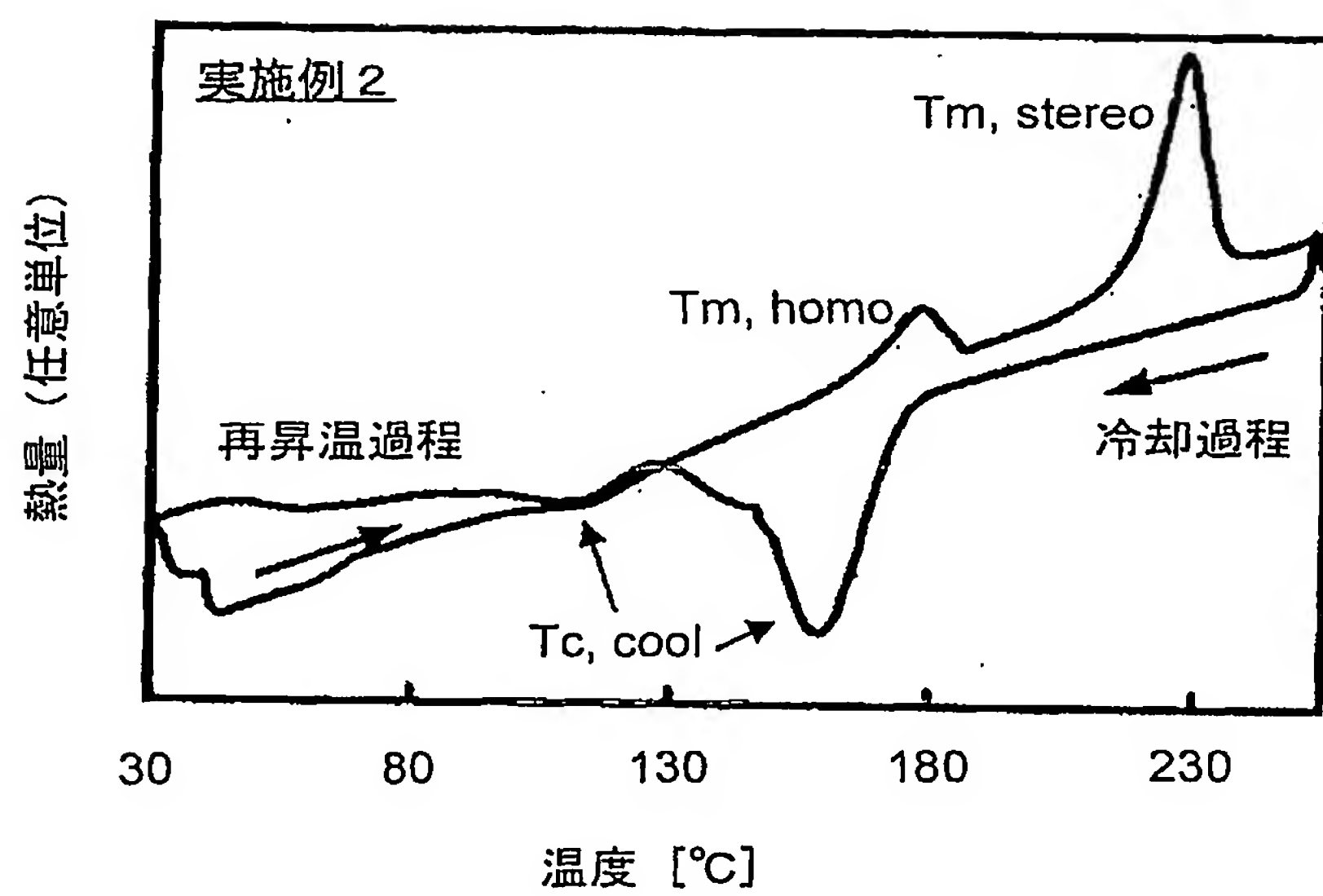


図 7

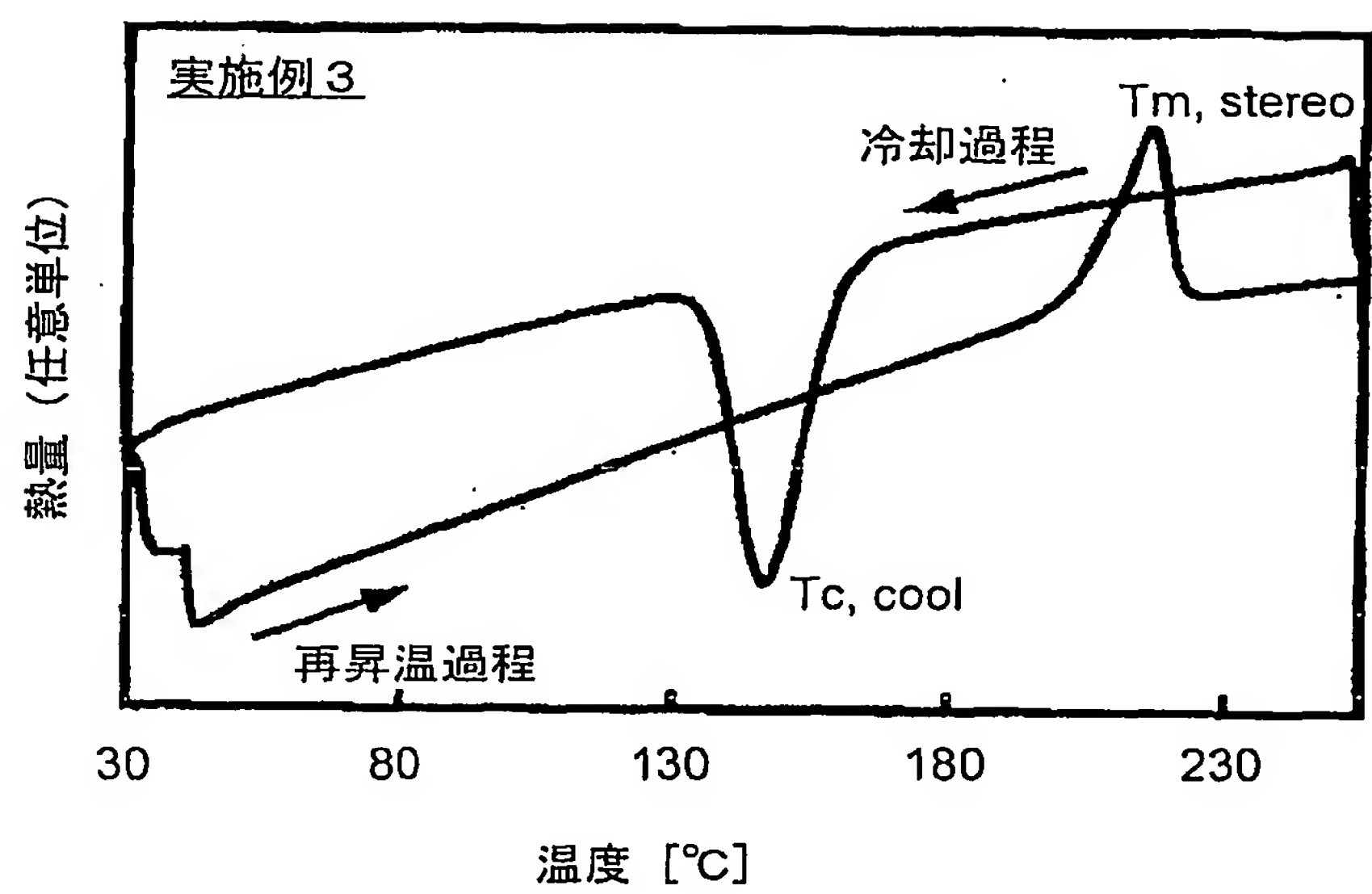


図 8

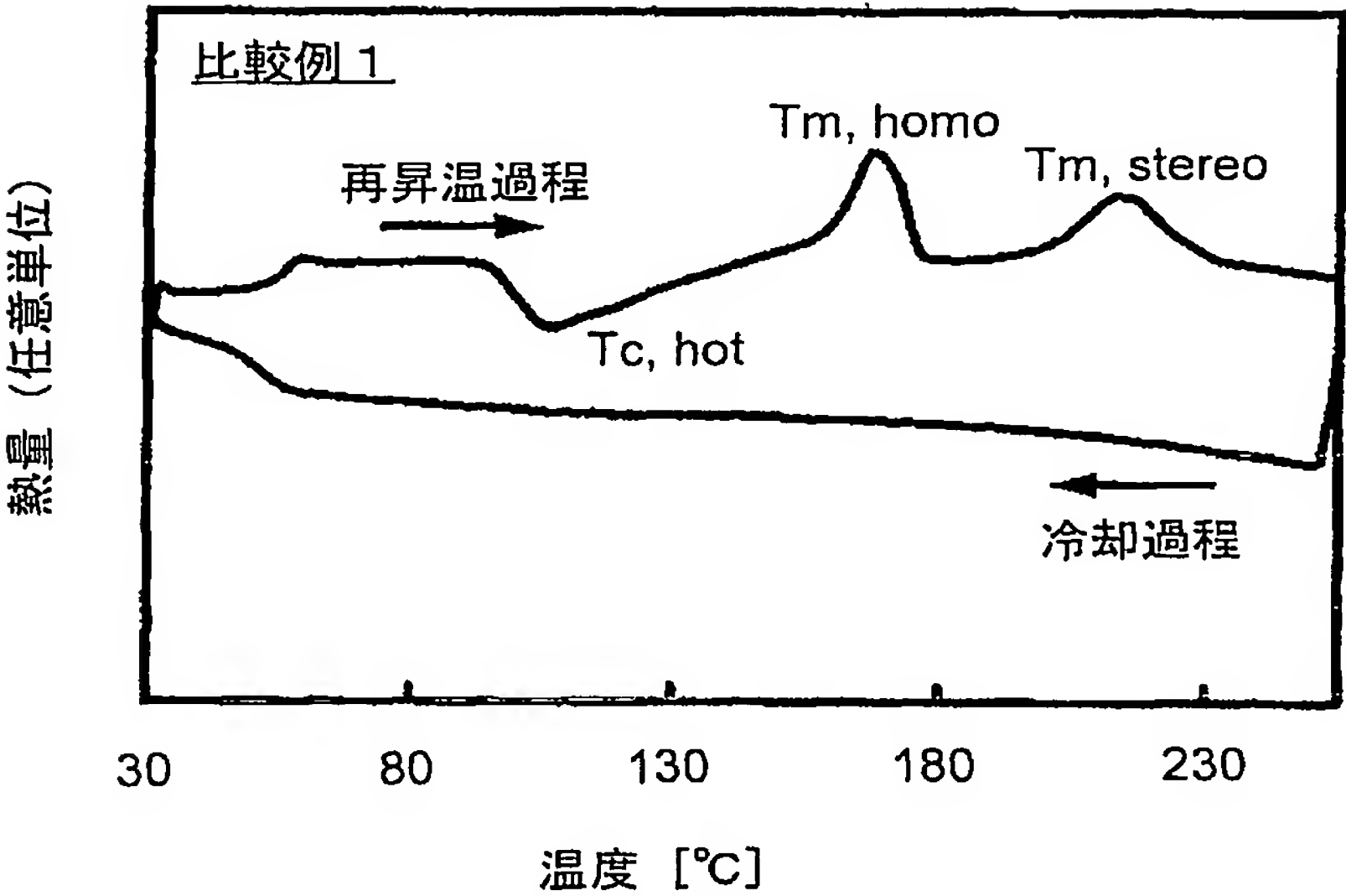
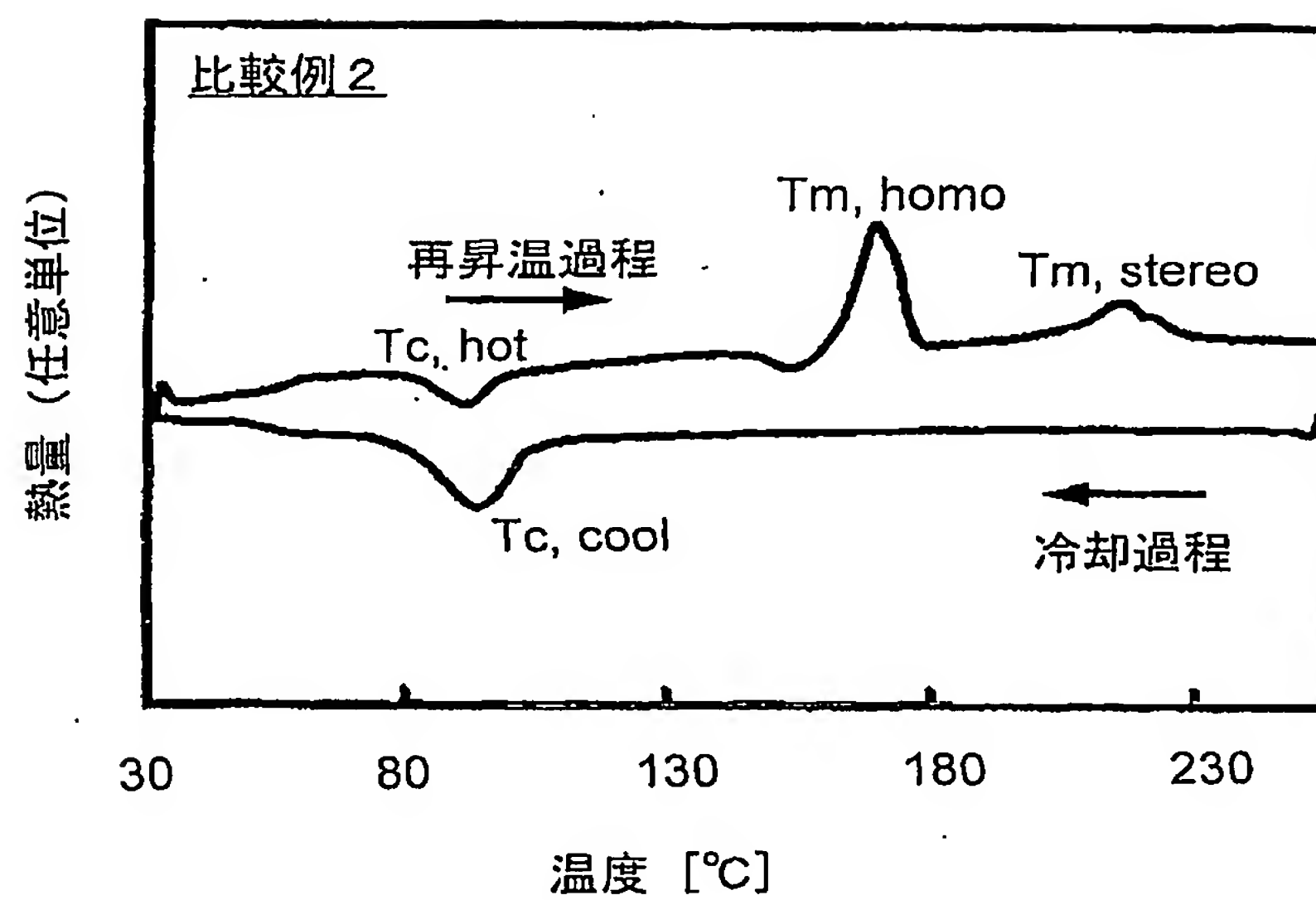


図 9



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/019673

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C08L67/04, C08K5/21

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C08L67/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| A | JP 2003-128900 A (Mitsubishi Plastics, Inc.), 08 May, 2003 (08.05.03), Claims 1, 9; Par. No. [0037] (Family: none) | 1-9 |
| P, A | JP 2004-99703 A (Mitsubishi Plastics, Inc.), 02 April, 2004 (02.04.04), Claim 1; Par. Nos. [0013], [0014], [0041] (Family: none) | 1-9 |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
26 January, 2005 (26.01.05)

Date of mailing of the international search report
08 February, 2005 (08.02.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

| | | |
|--|---|------------------|
| A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ⁷ C08L 67/04、C08K 5/21 | | |
| B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ⁷ C08L 67/04 | | |
| 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1926-2005年 日本国公開実用新案公報 1971-2005年 日本国登録実用新案公報 1994-2005年 日本国実用新案登録公報 1996-2005年 | | |
| 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) | | |
| C. 関連すると認められる文献 | | |
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| A | JP 2003-128900 A (三菱樹脂株式会社) 2003.05.08、【請求項1】、【請求項9】、段落【0037】 (ファミリーなし) | 1-9 |
| PA | JP 2004-99703 A (三菱樹脂株式会社) 2004.04.02、【請求項1】、段落【0013】、【0014】、 【0041】 (ファミリーなし) | 1-9 |
| <input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。 | | |
| * 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献 | | |
| 国際調査を完了した日 26.01.2005 | 国際調査報告の発送日 08.2.2005 | |
| 国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号 | 特許庁審査官 (権限のある職員) 森川 聡 | 4 J 9268 |
| 電話番号 03-3581-1101 内線 3456 | | |